

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
18. Januar 2001 (18.01.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/04186 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08G 77/06,  
77/14

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **ROSCHER, Christof**  
[DE/DE]; Wagnerstrasse 15, D-97080 Würzburg (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE00/01833

**BUESTRICH, Ralf** [DE/DE]; Innerer Graben 31-33,  
D-97080 Würzburg (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:

31. Mai 2000 (31.05.2000)

(81) Bestimmungsstaaten (national): CA, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

199 32 629.0

13. Juli 1999 (13.07.1999) DE

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Aus-  
nahme von US): **FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT  
ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN  
FORSCHUNG E.V.** [DE/DE]; Leonrodstrasse 54,  
D-80636 München (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: ORGANICALLY MODIFIED SILIC ACID POLYCONDENSATES, PRODUCTION AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: ORGANISCH MODIFIZIERTE KIESELSÄUREPOLYKONDENSATE, DEREN HERSTELLUNG UND DE-  
REN VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to organically modified, stable in storage, UV hardenable, NIR permeable, silic acid polycon-  
densates which can be photo-structured in layers having a thickness of 1-150 µm. The invention also relates to the production and  
use thereof as negative resists. The inventive polycondensates can be obtained by condensing organically modified silanediols of  
formula (I) with organically modified silanes of formula (II), whereby  $Ar_2Si(OH)_2$  is formula (I) and  $RSi(OR')_3$  is formula (II). The  
radicals are identical or different and have the following meaning: Ar = a radical with 6-20 carbon atoms and at least one aromatic  
group, R = an organic radical with 2-15 carbon atoms and at least one epoxy group and/or at least one C=C double-bond, R' = methyl  
or ethyl. Condensation occurs without the addition of water. The molar ratio of (I) and (II) is 1:1. Up to 90 mol % of the compound  
of formula (II) can be replaced by condensable compounds of the following: boron, aluminium, silicon, germanium, titanium and  
zircon.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft organisch modifizierte, lagerstabile, UV-härtbare, NIR-durchlässige und in Schicht-  
dicken von 1 bis 150 µm fotostrukturierbare Kieselsäurepolykondensate, deren Herstellung und deren Verwendung als Negativresists.  
Die erfindungsgemäßen Polykondensate sind erhältlich durch Kondensation von organisch modifizierten Silandiolen der Formel (I)  
mit organisch modifizierten Silanen der Formel (II):  $Ar_2Si(OH)_2$  (I),  $RSi(OR')_3$  (II). Die Reste sind gleich oder verschieden und  
haben folgende Bedeutung: Ar = ein Rest mit 6 bis 20 Kohlenstoff-Atomen und mit mindestens einer aromatischen Gruppe, R  
= ein organischer Rest mit 2 bis 15 Kohlenstoff-Atomen und mit mindestens einer Epoxy-Gruppe und/oder mit mindestens einer  
C=C-Doppelbindung, R' = Methyl oder Ethyl. Die Kondensation wird ohne Wasserzugabe durchgeführt. Das molare Verhältnis der  
Verbindungen (I) und (II) beträgt 1:1. Bis zu 90 Mol-% der Verbindung der Formel (II) können durch co-kondensierbare Verbindun-  
gen des Bors, des Aluminiums, des Siliciums, des Germaniums, des Titans und des Zirkoniums ersetzt sein.

WO 01/04186 A1

This Page Blank (uspto)

---

5

**ORGANISCH MODIFIZIERTE KIESELSAEUREPOLYKONDENSATE, DEREN HERSTELLUNG UND DEREN VERWENDUNG**

10

Die Erfindung betrifft organisch modifizierte, lagerstabile, UV-härtbare, NIR-durchlässige und in Schichtdicken von 1 bis 150 µm fotostrukturierbare Kieselsäurepolykondensate, deren Herstellung und deren Verwendung.

- 15 Organisch modifizierte Kieselsäurepolykondensate finden eine breite Anwendung, z.B. als Beschichtungen für die unterschiedlichsten Substrate oder bei der Herstellung von Formkörpern. Gegenüber rein organischen Polymeren zeigen organisch modifizierte Kieselsäurepolykondensate eine Reihe von vorteilhaften Eigenschaften, wie z.B. höhere Temperaturbeständigkeit und Temperaturform-
- 20 beständigkeit, bessere Haftung etc..

- Organisch modifizierte Kieselsäurepolykondensate nach dem Stand der Technik werden über wässrige Sol-Gel-Synthesen, d.h. über hydrolytische Kondensationsreaktionen erhalten, und sie weisen deshalb Si-OH-Gruppen auf. Nachteil dieser
- 25 Si-OH-Gruppen enthaltenden, organisch modifizierten Kieselsäurepolykondensate ist die schlechte Reproduzierbarkeit ihrer Synthese und die mangelhafte Lagerstabilität. Die im System enthaltenen Si-OH-Gruppen reagieren schleichend unter Selbstkondensation, was zu einem Viskositätsanstieg des Systems führt.

- 30 Ein weiterer Nachteil dieser Systeme ist der große Schwund und die Rissbildung bei der Applikation. Si-OH-Gruppen enthaltende Systeme setzen bei der thermi-

schen Härtung unter Schrumpfung Wasser und Alkohol frei. Die Schrumpfung bzw. der Austritt flüchtiger Komponenten führt insbesondere bei höheren Schichtdicken zur Rissbildung.

- 5 Diese anorganische Nachkondensation ist insbesondere bei strukturierbaren Materialien sehr nachteilig. Vor der Strukturgebung durch organische Polymerisation sollte die anorganische Oligomer-Bildung bereits abgeschlossen sein, denn nach der organischen Polymerisation ist die Beweglichkeit der Si-OH-Gruppen eingeschränkt. Ist die anorganische Oligomer-Bildung nicht abgeschlossen, verbleiben  
10 SiOH-Gruppen im System und führen zu einer erhöhten Wasseraufnahme.

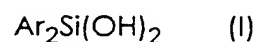
Ein weiterer Nachteil dieser Systeme ist deren hohe Absorption durch die Si-OH-Gruppen im NIR-Bereich, insbesondere bei der für die optische Datenverarbeitung so wichtigen Wellenlänge von 1550 nm.

15

- Aufgabe dieser Erfindung ist es deshalb, Materialien für Beschichtungen und für die Herstellung von Formkörpern bereit zu stellen, die lagerstabil, UV-härtbar, NIR-durchlässig und auch in hohen Schichtdicken fotostrukturierbar sind. Diese Materialien sollen auf den verschiedensten Substraten haften und sie sollen mit  
20 üblichen Methoden appliziert werden können.

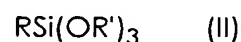
25

Gelöst wird diese Aufgabe durch organisch modifizierte Kieselsäurepolykondensate, die durch Kondensation von einem oder mehreren organisch modifizierten Silandiolen der allgemeinen Formel I



30

mit einem oder mehreren organisch modifizierten Silanen der allgemeinen Formel II,



erhältlich sind. An Stelle der monomeren Verbindungen der allgemeinen Formel I können zur Herstellung der erfindungsgemäßen Kieselsäurepolykondensate auch

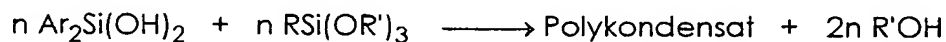
davon abgeleitete Vorkondensate oder Mischungen aus Monomeren und Vorkondensaten eingesetzt werden. Das molare Verhältnis der Verbindungen I und II, bezogen auf die Monomeren, beträgt 1 : 1.

- 5 Bis zu 90 Mol-% der Verbindung der allgemeinen Formel II können durch eine oder mehrere co-kondensierbare Verbindungen des Bors, des Aluminiums, des Siliciums, des Germaniums, des Titans und des Zirkoniums ersetzt sein. Werden Verbindungen der allgemeinen Formel II durch diese co-kondensierbaren Verbindungen ersetzt, so ändert sich selbstverständlich das molare Verhältnis der  
10 Verbindungen I und II. Beim Ersatz von Verbindungen der allgemeinen Formel II durch co-kondensierbare Verbindungen ist darauf zu achten, dass die Menge der kondensierbaren Gruppen der Verbindung II durch eine äquivalente Menge an co-kondensierbaren Gruppen ersetzt wird. Dabei ist zu berücksichtigen, dass in der Verbindung der allgemeinen Formel II nur zwei der drei Alkoxy-Gruppen zur  
15 Kondensation befähigt sind.

Die Reste der allgemeinen Formeln I und II sind gleich oder verschieden und haben folgende Bedeutung:

- Ar = ein Rest mit 6 bis 20 Kohlenstoff-Atomen und mit mindestens einer aromatischen Gruppe,  
20 R = ein organischer Rest mit 2 bis 15 Kohlenstoff-Atomen und mit mindestens einer Epoxy-Gruppe und/oder mit mindestens einer C=C-Doppelbindung  
R' = Methyl oder Ethyl.  
25

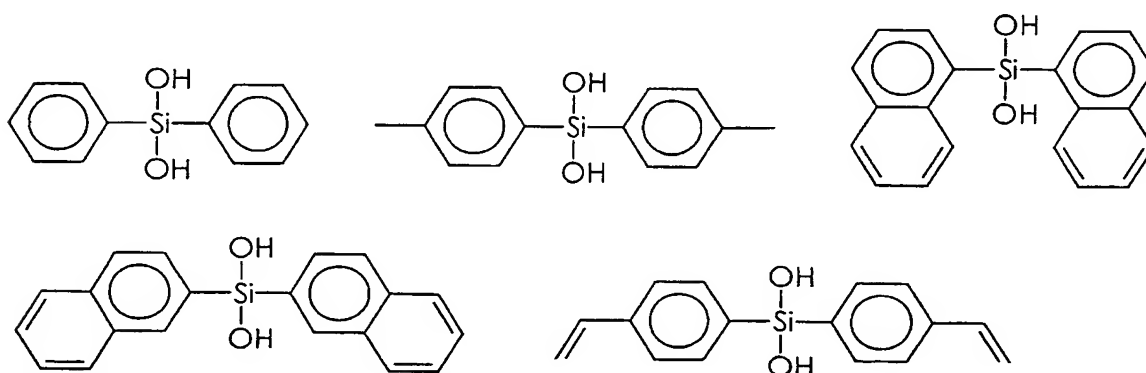
- Silane der allgemeinen Formel II sind über die Reste OR' mit Silandiolen der allgemeinen Formel I, unter Abspaltung von Methanol bzw. Ethanol, kondensierbar. Im Zuge der Kondensation wird ein anorganisches Netzwerk mit Si-O-Si-Brücken aufgebaut. Die freien Valenzen der Silicium-Atome sind mit Ar-, R- und R'O-Resten  
30 abgesättigt. Das allgemeine Reaktionsschema der Kondensation sieht wie folgt aus:



- Silane der allgemeinen Formel II sind außerdem über die Epoxy-Gruppen bzw.  
35 über die C=C-Doppelbindungen der Reste R polymerisierbar. Über die Polymerisa-

tion der Reste R wird ein organisches Netzwerk aufgebaut.

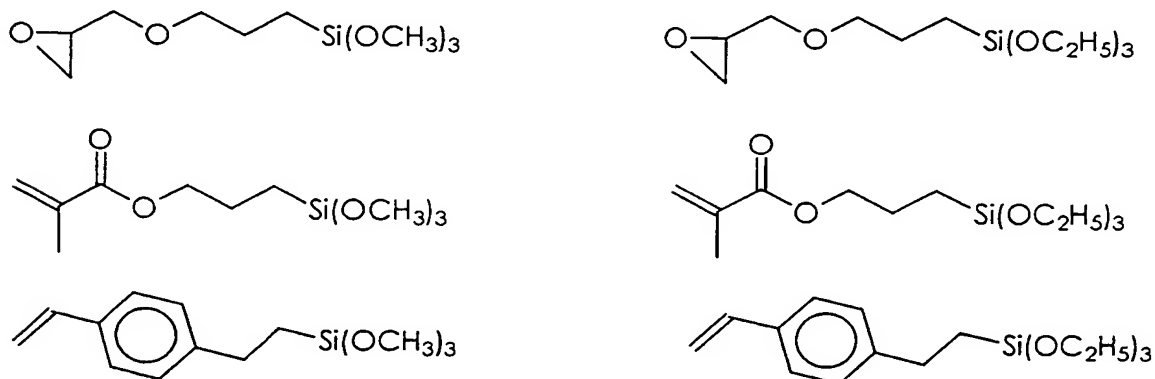
In bevorzugten Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Kieselsäurepolykondensate bedeutet der Rest Ar der allgemeinen Formel I einen substituierten oder unsubstituierten aromatischen Rest. Besonders bevorzugt ist es, wenn Ar Phenyl, Toly, Styryl oder Naphthyl bedeutet. Konkrete Beispiele für Verbindungen der allgemeinen Formel sind

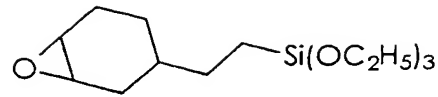
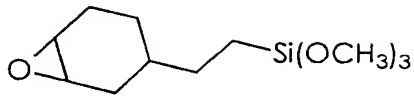


10

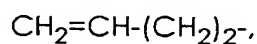
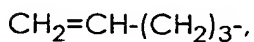
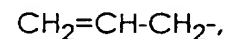
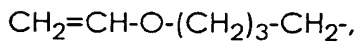
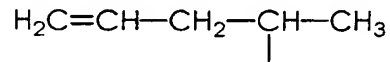
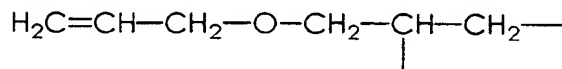
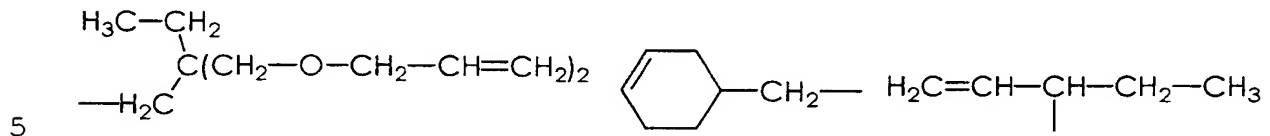
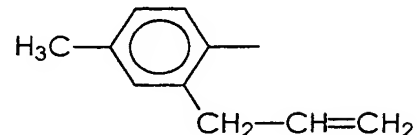
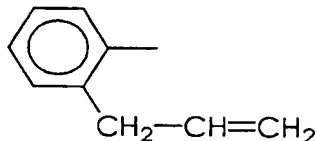
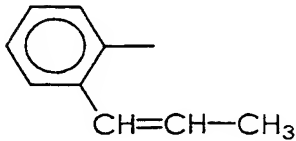
Verbindungen der allgemeinen Formel I sind käuflich erwerbbar oder nach Methoden herstellbar, wie sie z.B. in "Chemie und Technologie der Silicone" (Walter Noll, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße, 1986) beschrieben sind.

15 Ohne Einschränkung der Allgemeinheit sind konkrete Beispiele für Verbindungen der allgemeinen Formel II

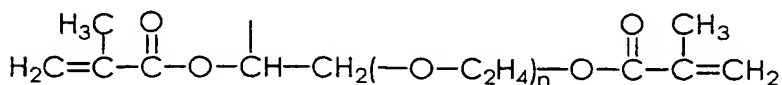
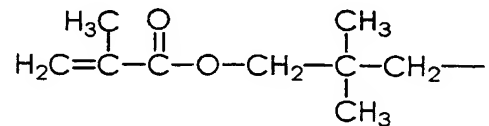
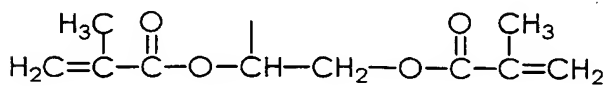
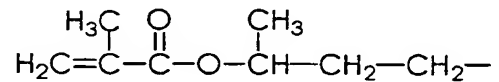
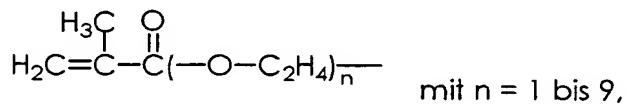




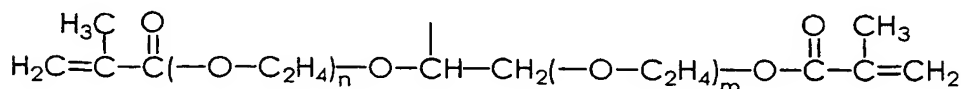
Weitere konkrete Ausgestaltungen der Reste R sehen z.B. wie folgt aus:



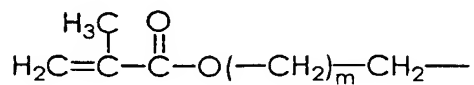
- 10 In bevorzugten Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Polykondensate enthält der Rest R in Verbindungen der allgemeinen Formel II eine oder mehrere Acryl- und/oder Methacryl-Gruppen. Ohne Einschränkung der Allgemeinheit sind konkrete Ausgestaltungen derartiger Reste R



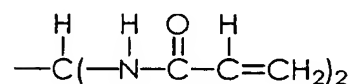
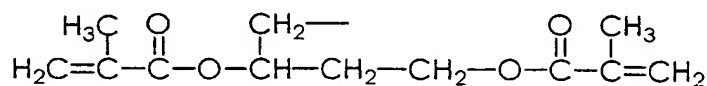
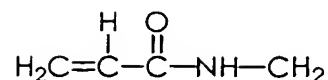
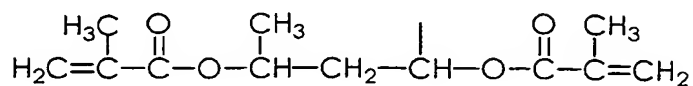
mit  $n = 1$  bis  $9$ ,



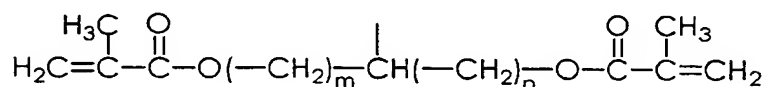
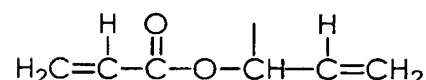
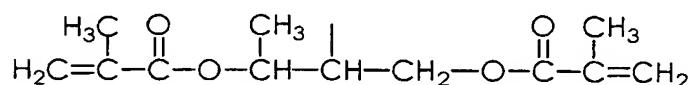
mit m und n = 1 bis 6 und m + n = 2 bis 8,



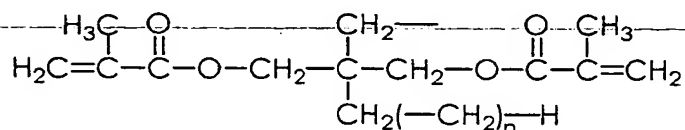
mit m = 1 bis 11,



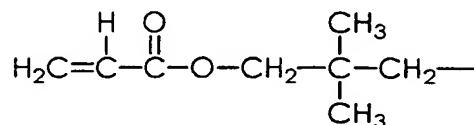
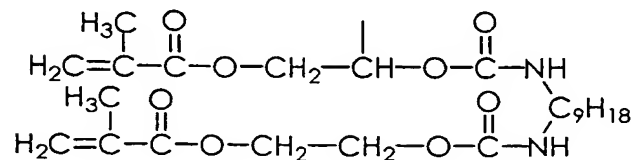
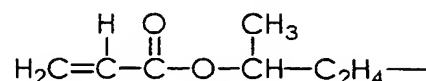
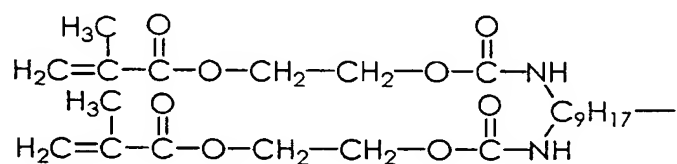
5



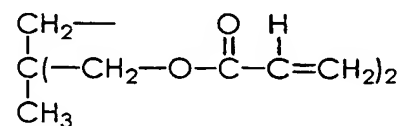
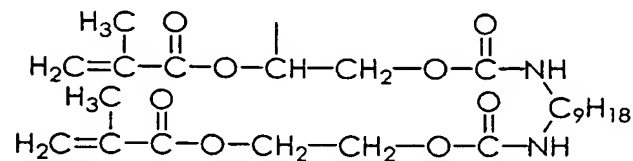
mit n, m und m+n = 0 bis 11,



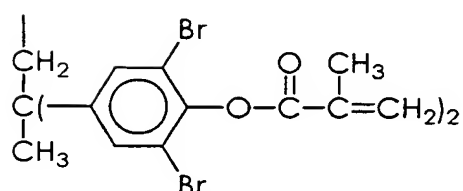
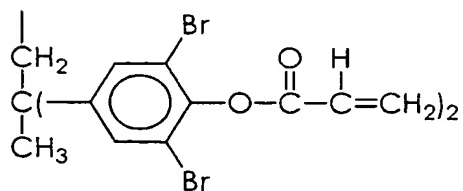
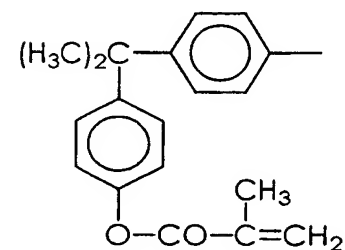
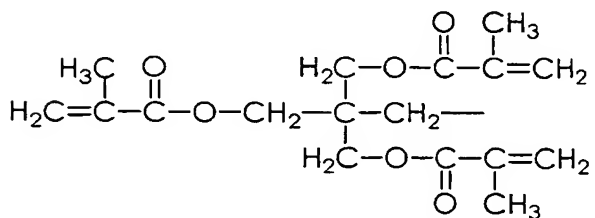
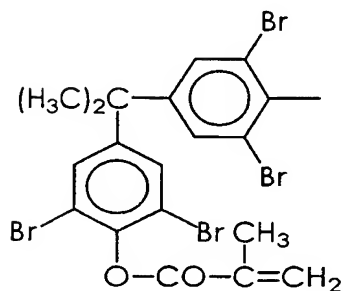
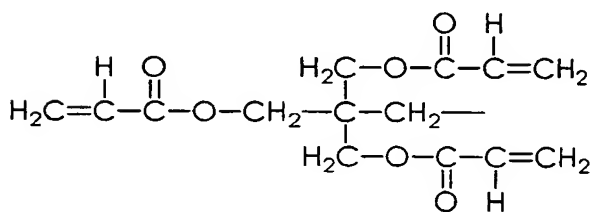
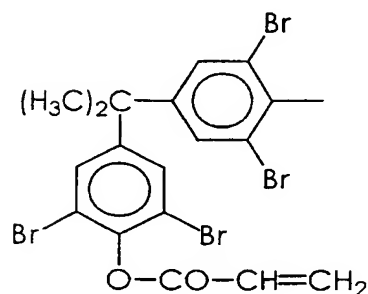
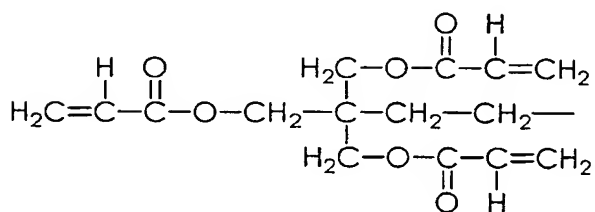
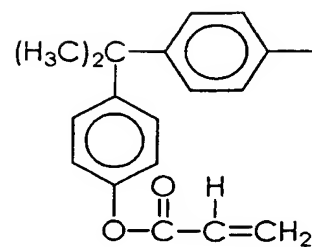
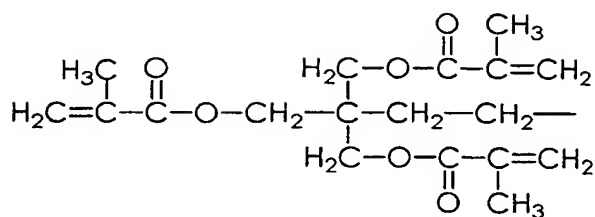
mit n = 0 und 1,



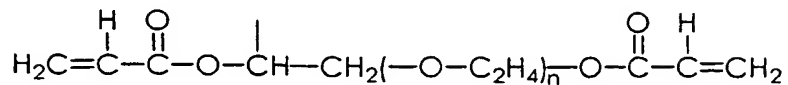
10



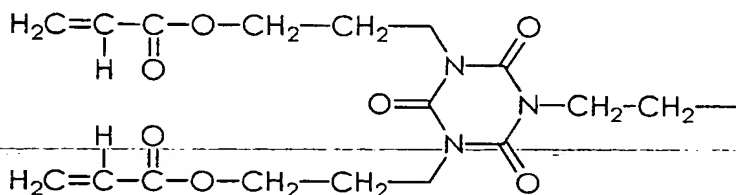
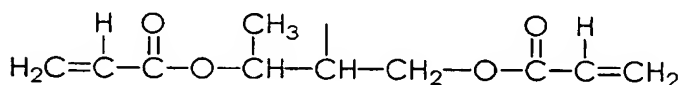
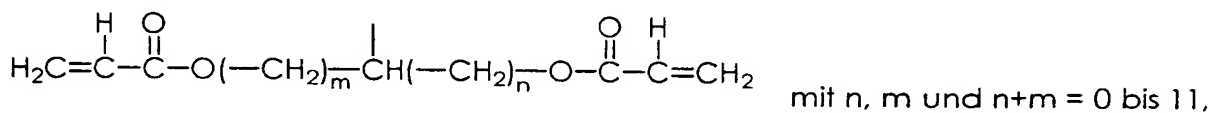
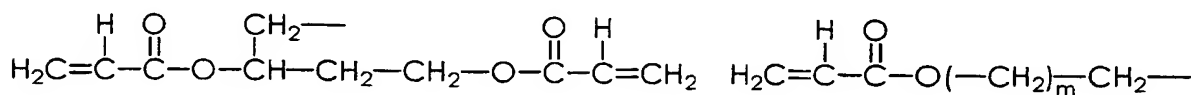
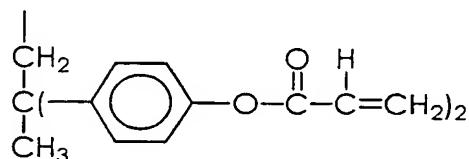
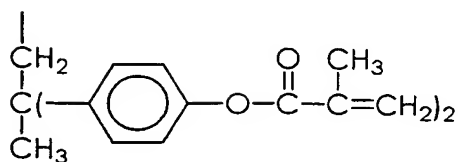




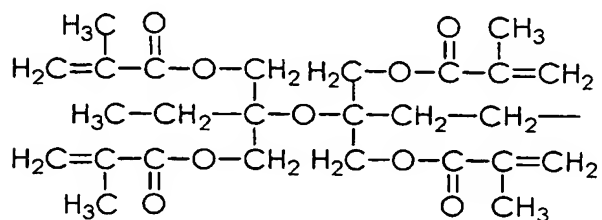
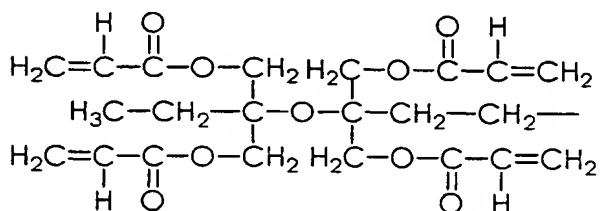
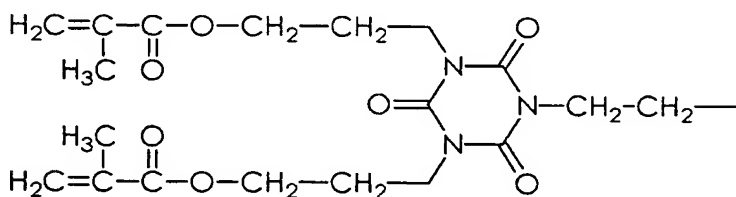
5

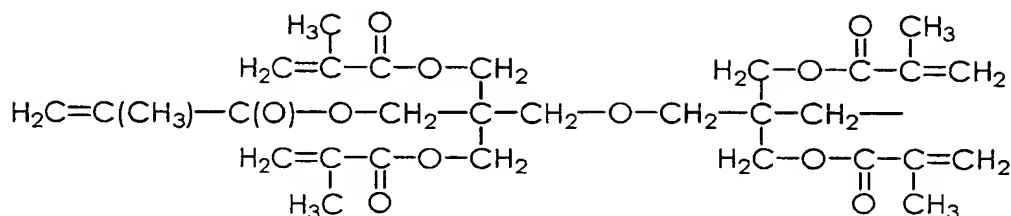


mit n = 0 bis 9,



5





Verbindungen der allgemeinen Formel II sind käuflich erwerbbar oder nach Methoden herstellbar, wie sie z.B. in "Chemie und Technologie der Silicone" (Walter Noll, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße, 1986) beschrieben sind.

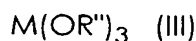
Zum Aufbau des anorganischen Netzwerkes und zur Herstellung der erfindungsgemäßen Kieselsäurepolykondensate werden die Verbindungen der allgemeinen Formel I und II kondensiert. Die Polykondensation erfolgt vorzugsweise nach dem Sol-Gel-Verfahren und bei Temperaturen zwischen 20 und 100 °C, bevorzugt zwischen 50 und 100 °C, bzw. dem Siedepunkt der am niedrigsten siedenden Komponente. Besonders bevorzugt erfolgt die Kondensation bei der Siedetemperatur des Methanols. Nach der Kondensation werden die flüchtigen Bestandteile durch übliche Methoden, z.B. durch Erwärmen und/oder Unterdruck, entfernt.

Zur Einleitung bzw. Beschleunigung der Kondensation können Lewis- oder Brönstedt-Basen eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Amine, wie z.B. N-Methylimidazol oder Benzyl dimethylamin. In bevorzugten Ausführungsformen wird als Base Triethylamin, Ammoniumfluorid oder eines oder mehrere Erdalkalihydroxid verwendet. Besonders bevorzugt wird als Erdalkalihydroxid Bariumhydroxid eingesetzt. Werden im Reaktionsmedium unlösliche Basen eingesetzt, wie z.B. Erdalkalihydroxide, so empfiehlt es sich, diese nach beendeter Kondensation aus der resultierenden Mischung abzutrennen, z.B. durch Filtration. Ferner können für die Kondensation, an Stelle der vorgenannten Basen, chelatisierte oder nicht-chelatisierte Aluminium- oder Zirkoniumalkoxide verwendet werden.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polykondensate können bis zu 90 Mol-%

der Verbindungen der allgemeinen Formel II durch eine oder mehrere co-kondensierbare Verbindungen des Bors, des Aluminiums, des Siliciums, des Germaniums, des Titans und des Zirkoniums ersetzt werden.

- 5 In einer weiteren Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Kieselsäurepolykondensate sind Verbindungen der allgemeinen Formel II durch eine oder mehrere co-kondensierbare Verbindungen der allgemeinen Formel III ersetzt.



10

Die Reste R'' sind gleich oder verschieden, M bedeutet Bor oder Aluminium und R'' stellt einen Alkyl-Rest mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen dar. In der allgemeinen Formel III sind alle drei Alkoxy-Reste mit Verbindungen der allgemeinen Formel I co-kondensierbar, so dass der Ersatz von Verbindungen der allgemeinen Formel II durch Verbindungen der allgemeinen Formel III im molaren Verhältnis 3 : 2 erfolgt. D.h. jeweils drei Moleküle der Verbindung II werden durch zwei Moleküle der Verbindung III ersetzt.

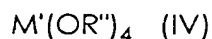
15

Konkrete Beispiele für Verbindungen der allgemeinen Formel III sind  $Al(OCH_3)_3$ ,  
20  $Al(OC_2H_5)_3$ ,  $Al(O-n-C_3H_7)_3$ ,  $Al(O-i-C_3H_7)_3$ ,  $Al(O-n-C_4H_9)_3$ ,  $Al(O-i-C_4H_9)_3$ ,  $Al(O-s-C_4H_9)_3$ ,  $B(O-n-C_4H_9)_3$ ,  $B(O-t-C_4H_9)_3$ ,  $B(O-n-C_3H_7)_3$ ,  $B(O-i-C_3H_7)_3$ ,  $B(OCH_3)_3$  und  $B(OC_2H_5)_3$ .

Werden Verbindungen der allgemeinen Formel II teilweise durch die oben genannten Aluminium- und Bor-Verbindungen ersetzt, so ist die Zugabe einer Base zur Durchführung der Kondensation ist nicht mehr erforderlich. Die oben genannten Aluminium- und Bor-Verbindungen übernehmen die Funktion des Kondensationskatalysators. Ein weiterer Vorteil dieser Variante liegt darin, dass nach beendeter Kondensation überschüssiger Kondensationskatalysator nicht mehr aus dem  
25 Reaktionsmedium entfernt werden muss, da kein freier Kondensationskatalysator  
30 mehr vorliegt. Er ist vollständig in das anorganische Netzwerk eingebaut.

Durch den Einbau von Aluminium- und/oder Bor-Atomen in das anorganische Netzwerk wird die Härte und die chemische Resistenz des resultierenden Polykondensats erhöht.

- 5 In einer weiteren Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Kieselsäurepolykondensate sind Verbindungen der allgemeinen Formel II ersetzt durch eine oder mehrere co-kondensierbare Verbindungen der allgemeinen Formel IV.



10

Die Reste R'' sind gleich oder verschieden, M' bedeutet Silicium, Germanium, Titan oder Zirkonium und R'' stellt einen Alkyl-Rest mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen dar. In der allgemeinen Formel IV sind alle vier Alkoxy-Reste mit Verbindungen der allgemeinen Formel I co-kondensierbar, so dass der Ersatz von Verbindungen der  
15 allgemeinen Formel II durch Verbindungen der allgemeinen Formel IV im molaren Verhältnis 2 : 1 erfolgt. D.h. jeweils zwei Moleküle der Verbindung II werden durch ein Molekül der Verbindung IV ersetzt.

20

Konkrete Beispiele für Verbindungen der allgemeinen Formel IV sind  $Si(OCH_3)_4$ ,  $Si(OC_2H_5)_4$ ,  $Si(O-n-C_3H_7)_4$ ,  $Si(O-i-C_3H_7)_4$ ,  $Si(O-n-C_4H_9)_4$ ,  $Si(O-i-C_4H_9)_4$ ,  $Si(O-s-C_4H_9)_4$ ,  $Ge(OCH_3)_4$ ,  $Ge(OC_2H_5)_4$ ,  $Ge(O-n-C_3H_7)_4$ ,  $Ge(O-i-C_3H_7)_4$ ,  $Ge(O-n-C_4H_9)_4$ ,  $Ge(O-i-C_4H_9)_4$ ,  $Ge(O-s-C_4H_9)_4$ ,  $Ti(OCH_3)_4$ ,  $Ti(OC_2H_5)_4$ ,  $Ti(O-n-C_3H_7)_4$ ,  $Ti(O-i-C_3H_7)_4$ ,  $Ti(O-n-C_4H_9)_4$ ,  $Ti(O-i-C_4H_9)_4$ ,  $Ti(O-s-C_4H_9)_4$ ,  $Zr(OCH_3)_4$ ,  $Zr(OC_2H_5)_4$ ,  $Zr(O-n-C_3H_7)_4$ ,  $Zr(O-i-C_3H_7)_4$ ,  $Zr(O-n-C_4H_9)_4$ ,  $Zr(O-i-C_4H_9)_4$  und  $Zr(O-s-C_4H_9)_4$ .

25

30

Werden Verbindungen der allgemeinen Formel II teilweise durch die oben genannten Verbindungen des Titans und des Zirkoniums ersetzt, so bewirken diese Titan- bzw. Zirkonium-Verbindungen auch die Kondensation, und die Zugabe eines Katalysators, z.B. einer Base, ist nicht mehr erforderlich. Die oben genannten Titan- und Zirkonium-Verbindungen übernehmen also die Funktion eines Kondensationskatalysators. Ein weiterer Vorteil dieser Variante liegt darin, dass nach be-

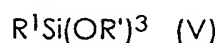
endeter Kondensation überschüssiger Katalysator nicht mehr aus dem Reaktionsmedium entfernt werden muss, da er vollständig in das anorganische Netzwerk eingebaut ist.

- 5 Durch den Einbau von Germanium- und/oder Titan- und/oder Zirkonium-Atomen in das anorganische Netzwerk wird zum einen, in Folge der höheren anorganischen Raumnetzichte, die Härte und die Abrasionsbeständigkeit des resultierenden Polykondensats gesteigert. Zum andern wird der Brechungsindex des resultierenden Polykondensats zu höheren Werten verschoben. Damit kann durch den
- 10 gezielten Einbau dieser Atome in das anorganische Netzwerk der Brechungsindex des resultierenden Materials gezielt eingestellt werden. Damit sind diese Materialien für den Einsatz in optischen Bauteilen hervorragend geeignet, denn in diesen ist die gezielte Einstellung des Brechungsindex, z.B. in der Lichtleitung für die Ein- und Auskoppelung, unbedingt erforderlich.

15

In weiteren Ausgestaltungen der erfindungsgemäßen Kieselsäurepolykondensate sind bis zu 90 Mol-% der Verbindungen der allgemeinen Formel II durch eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel V ersetzt.

20

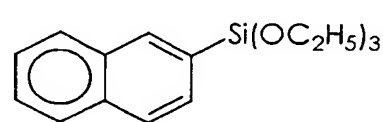
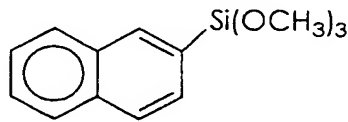
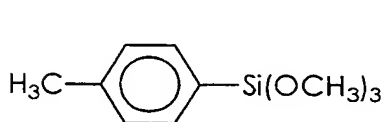
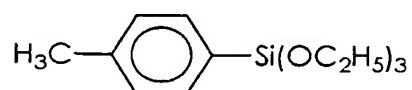
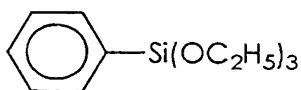
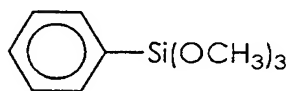


Die Reste R' sind gleich oder verschieden und bedeuten Methyl oder Ethyl. Der Rest R<sup>1</sup> ist ein organischer Rest mit folgender Bedeutung:

- 25
- R<sup>1</sup> = CF<sub>3</sub>-(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-, mit n = 0 bis 7,
  - = R<sup>2</sup>HN-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, mit R<sup>2</sup> = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> oder C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-NHR<sup>2</sup>,
  - = H<sub>2</sub>N-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-NH-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-,
  - = substituiertes und unsubstituiertes Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoff-Atomen,
  - = substituiertes und unsubstituiertes Phenyl, Toly und Naphthyl.

- 30 Der Ersatz von Verbindungen II durch Verbindungen der allgemeinen Formel V erfolgt im molaren Verhältnis 1 : 1. Konkrete Beispiele für Verbindungen der allgemeinen Formel V sind

- $\text{CF}_3\text{-C}_2\text{H}_4\text{-Si(OCH}_3)_3$ ,  $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-C}_2\text{H}_4\text{-Si(OCH}_3)_3$ ,  $\text{CF}_3\text{-(CF}_2)_2\text{-C}_2\text{H}_4\text{-Si(OCH}_3)_3$ ,  $\text{CF}_3\text{-(CF}_2)_3\text{-C}_2\text{H}_4\text{-Si(OCH}_3)_3$ ,  $\text{CF}_3\text{-(CF}_2)_4\text{-C}_2\text{H}_4\text{-Si(OCH}_3)_3$ ,  $\text{CF}_3\text{-(CF}_2)_5\text{-C}_2\text{H}_4\text{-Si(OCH}_3)_3$ ,  $\text{CF}_3\text{-(CF}_2)_6\text{-C}_2\text{H}_4\text{-Si(OCH}_3)_3$ ,  $\text{CF}_3\text{-(CF}_2)_7\text{-C}_2\text{H}_4\text{-Si(OCH}_3)_3$ ,  $\text{CF}_3\text{-C}_2\text{H}_4\text{-Si(OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-C}_2\text{H}_4\text{-Si(OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{CF}_3\text{-(CF}_2)_2\text{-C}_2\text{H}_4\text{-Si(OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{CF}_3\text{-(CF}_2)_3\text{-C}_2\text{H}_4\text{-Si(OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{CF}_3\text{-(CF}_2)_4\text{-C}_2\text{H}_4\text{-Si(OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{CF}_3\text{-(CF}_2)_5\text{-C}_2\text{H}_4\text{-Si(OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{H}_3\text{C-Si(OCH}_3)_3$ ,  $\text{CF}_3\text{-(CF}_2)_6\text{-C}_2\text{H}_4\text{-Si(OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{CF}_3\text{-(CF}_2)_7\text{-C}_2\text{H}_4\text{-Si(OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{H}_3\text{C-Si(OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{H}_5\text{C}_2\text{-Si(OCH}_3)_3$ ,  $\text{H}_5\text{C}_2\text{-Si(OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{H}_7\text{C}_3\text{-Si(OCH}_3)_3$ ,  $\text{H}_7\text{C}_3\text{-Si(OC}_2\text{H}_5)_3$ ,



- 10 Durch den Ersatz von Verbindungen der allgemeinen Formel II durch Verbindungen der allgemeinen Formel V kann der Brechungsindex und die optische Dämpfung der erfindungsgemäßen Polykondensate den Anforderungen des jeweiligen Anwendungsfalles angepasst werden. Alkylierte Komponenten z.B. bewirken bei 1310 nm und bei 1550 nm eine Verringerung des Brechungsindex bei  
 15 gleichzeitiger Erhöhung der Dämpfung. Es wird vermutet, dass dafür C-H-Ober- und Kombinationsschwingungen des erfindungsgemäßen Polykondensats verantwortlich sind. Arylierte Komponenten bewirken eine Erhöhung des Brechungsindex (z.B. bei 1550 nm), ohne die Dämpfung des erfindungsgemäßen Materials signifikant zu erhöhen. Fluorierte Komponenten senken sowohl den Brechungsindex  
 20 als auch die Dämpfung der erfindungsgemäßen Polykondensate.

Weitere konkrete Ausgestaltungen von Verbindungen der allgemeinen Formel V sehen wie folgt aus.

- 25  $\text{H}_2\text{N-(CH}_2)_3\text{-Si(OCH}_3)_3$ ,  $\text{H}_3\text{C-NH-(CH}_2)_3\text{-Si(OCH}_3)_3$ ,  $\text{H}_5\text{C}_2\text{-NH-(CH}_2)_3\text{-Si(OCH}_3)_3$ ,  $\text{H}_2\text{N-C}_2\text{H}_4\text{-NH-(CH}_2)_3\text{-Si(OCH}_3)_3$ ,  $\text{H}_3\text{C-NH-C}_2\text{H}_4\text{-NH-(CH}_2)_3\text{-Si(OCH}_3)_3$ ,  $\text{H}_5\text{C}_2\text{-NH-C}_2\text{H}_4\text{-NH-(CH}_2)_3\text{-Si(OCH}_3)_3$ ,  $\text{H}_2\text{N-(CH}_2)_3\text{-Si(OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{H}_3\text{C-NH-(CH}_2)_3\text{-Si(OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{H}_5\text{C}_2\text{-NH-(CH}_2)_3\text{-Si(OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{H}_2\text{N-C}_2\text{H}_4\text{-NH-(CH}_2)_3\text{-Si(OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{H}_3\text{C-NH-C}_2\text{H}_4\text{-NH-(CH}_2)_3\text{-Si(OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{H}_5\text{C}_2\text{-NH-C}_2\text{H}_4\text{-NH-(CH}_2)_3\text{-Si(OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{H}_2\text{N-C}_2\text{H}_4\text{-NH-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-C}_2\text{H}_4\text{-}$

$\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{H}_3\text{C}-$   
 $\text{N}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{H}_5\text{C}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_3-$   
 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{C}_2\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{H}_5\text{C}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{C}_2\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)-$   
 $(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{N}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{H}_5\text{C}_2-$   
5  $\text{N}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{C}_2\text{H}_4-$   
 $\text{N}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{H}_5\text{C}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{C}_2\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-$   
 $\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  
 $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{H}_5\text{C}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)-(\text{CH}_2)_3-$   
 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{C}_2\text{H}_4-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)-(\text{CH}_2)_3-$   
10  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{H}_5\text{C}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{C}_2\text{H}_4-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  
 $\text{H}_3\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{H}_5\text{C}_2-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-$   
 $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{H}_3\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{C}_2\text{H}_4-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{H}_5\text{C}_2-$   
 $\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ,  
 $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ,

15

Werden diese Verbindungen als Ersatz für Verbindungen der allgemeinen Formel  
 II eingesetzt, so bieten sie den großen Vorteil, dass sie als Base wirken und die  
 Funktion des Kondensationskatalysators übernehmen. Ein weiterer Vorteil liegt  
 darin, dass überschüssige Base nach beendeter Kondensation nicht aus dem Re-  
 aktionsmedium entfernt werden muss, da sie vollständig in das anorganische  
 20 Netzwerk eingebaut ist.

In weiteren Ausgestaltungen der erfindungsgemäßen Kieselsäurepolykondensate  
 trägt der Rest  $\text{R}^1$  der allgemeinen Formel V -OH und/oder -SH und/oder -NH<sub>2</sub>  
 25 Gruppen. Diese Reste verursachen zwar eine Erhöhung der Absorption im NIR, sie  
 können aber nach der Polykondensation zur Koppelung mit anderen Bausteinen  
 verwendet werden, wodurch die Absorption der resultierenden Materialien wie-  
 der verringert wird. Mit Hilfe der vorgenannten Reste können weitere Funktionalitä-  
 ten in die resultierenden Polykondensate eingeführt werden. Auf diese Art und  
 30 Weise ist eine chemische Modifizierung der erfindungsgemäßen Polykondensate  
 möglich. So können z.B. Triacrylate über eine Michael-Addition an eine -CH<sub>2</sub>-SH



Gruppe unter Bildung einer Thioether-Gruppe addiert werden. Weitere Beispiele einer chemischen Modifikation ist die Bildung von Urethan- bzw. Harnstoff-Derivaten durch Addition von Isocyanat-Verbindungen an  $-\text{CH}_2\text{-OH}$  bzw.  $-\text{CH}_2\text{-NH}_2$  Gruppen der Polykondensate.

5

Bis zu 90 Mol-% der Verbindungen der allgemeinen Formel II können durch eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formeln III und/oder IV und/oder V ersetzt sein. In bevorzugten Ausgestaltungen der erfindungsgemäßen Kieselsäurepolykondensate sind nicht mehr als 80 Mol-% der Verbindungen der allgemeinen Formel II durch Verbindungen der allgemeinen Formel III und/oder IV und/oder V ersetzt.

Weitere Ausgestaltungen der erfindungsgemäßen Kieselsäurepolykondensate sind dadurch erhältlich, dass dem Reaktionsmedium vor und/oder während und/oder nach der Kondensation organisch modifizierte, erfindungsgemäße Kieselsäurepolykondensate als Harz und/oder als Partikel zugesetzt werden. Dies bietet den Vorteil, verschiedene Eigenschaften verschiedener Harz- bzw. Harzpartikel-Systeme kombinieren zu können. Die Eigenschaften der resultierenden Polykondensate, wie z.B. Brechungsindex, thermischer Ausdehnungskoeffizient oder Polymerisationsschrumpf, können auf diese Weise den Anforderungen des jeweiligen Anwendungsfalles angepasst werden.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Kieselsäurepolykondensate erfolgt in einem einstufigen, wasserfreien Verfahren. Bei der Syntheseroute wird kein Wasser als Edukt eingesetzt. Dadurch wird eine eindeutige Reaktionsroute erzwungen und Nebenreaktionen werden unterdrückt. Durch die Gegenwart einer Base und durch eine erhöhte Reaktionstemperatur, z.B. bei 50 °C, wird eine kurze Reaktionszeit und eine nahezu stöchiometrische Umsetzung der Edukte erreicht.

Werden zwei oder mehr Verbindungen der allgemeinen Formel I und/oder II miteinander kondensiert, so werden durch die erfindungsgemäße Reaktionsführung

alle Edukte homogen in das erfindungsgemäße Kieselensäurepolykondensat einkondensiert. Durch diese homogene Kondensation ist es möglich, den Brechungsindex der resultierenden Kieselensäurepolykondensate gezielt und stufenweise einzustellen (Indextuning).

5

Die entstandene Kieselensäurepolykondensat/Alkohol-Mischung wird bei erhöhter Temperatur bis zum vollständigen Entzug der flüchtigen Bestandteile eingeeengt. Anhand der Gewichtsabnahme gemäß der stöchiometrischen Gleichung kann die Vollständigkeit der Reaktion verfolgt werden. Die Gesamtmasse des Ansatzes nimmt exakt um die im Voraus berechnete Masse der flüchtigen Bestandteile ab. Die Analyse der entfernten flüchtigen Bestandteile bestätigt die Annahmen bezüglich der Stöchiometrie der Umsetzung.

Die erfindungsgemäßen Kieselensäurepolykondensate können entweder als solche verwendet werden oder in Zusammensetzungen, die zusätzlich an den Verwendungszweck angepasste Additive enthalten, z.B. übliche Lackadditive, Füllstoffe, Photoinitiatoren, thermische Initiatoren, Verlaufmittel und Pigmente.

Überraschenderweise wurde festgestellt, dass die erfindungsgemäßen Polykondensate besonders lagerstabil sind. Auch bei längerer Lagerung bei Raumtemperatur (beobachtet über einen Zeitraum von 1 Jahr) vergelen sie nicht. Aus dem Stand der Technik bekannte Epoxid-Harze zeigen eine nur geringe Lagerstabilität. Schon nach kurzer Zeit nimmt die Zahl der Epoxy-Gruppen ab und die Viskosität dieser Harze steigt. Überraschenderweise wurde festgestellt, dass sogar erfindungsgemäße Polykondensate mit Epoxy-Gruppen die oben beschriebene, ausgezeichnete Lagerstabilität zeigen. Mit den erfindungsgemäßen Polykondensaten sind also Epoxid-Harze mit ausgezeichneter Lagerstabilität zugänglich.

Die erfindungsgemäßen Kieselensäurepolykondensate weisen keine oder nur eine geringe Anzahl von SiOH-Gruppen auf. Sie sind UV-härtbar und sie sind im NIR durchlässig, wobei insbesondere die Durchlässigkeit bei Wellenlängen von 1310

- nm und 1550 nm für eine technische Anwendung in der optischen Datenverarbeitung von Bedeutung ist. Die Härtung, d.h. die Polymerisation der C=C-Doppelbindungen bzw. der Epoxy-Gruppen, erfolgt mit hinreichend geringem Schrumpf. Dadurch wird sogar bei hohen Schichtdicken eine Rissbildung vermieden. Es wird angenommen, dass dafür das Fehlen von Si-OH-Gruppen und von flüchtigen Bestandteilen in den erfindungsgemäßen Kieselsäurepolykondensaten verantwortlich ist. Die erfindungsgemäßen Kieselsäurepolykondensate sind außerdem in Schichtdicken bis zu 150 µm ohne Qualitätsverlust fotostrukturierbar. Diese Eigenschaften machen die erfindungsgemäßen Kieselsäurepolykondensate für einen Einsatz als Photoresists, als Negativresist, als Dielektrikum, als Licht leitendes, transparentes Material oder als fotostrukturierbaren, isolierenden Werkstoff für die Mikrosystemtechnik außerordentlich geeignet. Gerade in der Mikrosystemtechnik werden fotostrukturierbare Materialien benötigt, die eine hohe Reproduzierbarkeit der Materialeigenschaften wie Viskosität, Löslichkeit, Wassergehalt etc. erfordern. Hierfür sind die erfindungsgemäßen Kieselsäurepolykondensate bestens geeignet. Sie zeigen eine sehr gute Reproduzierbarkeit aller Materialeigenschaften, wie z.B. des Brechungsindex ( $\pm 0.001$ ), der optischen Dämpfung und der Verarbeitbarkeit in allen Prozess-Schritten der UV-Strukturierung.
- Die erfindungsgemäßen Kieselsäurepolykondensate sind anorganisch abreagiert und zeigen während des thermischen Aushärtungsprozesses eine verminderte Freisetzung von flüchtigen Bestandteilen, wie Wasser oder Alkohol, und sie sind damit gut prägbar.
- Der Einsatz der erfindungsgemäßen Kieselsäurepolykondensate ist nicht nur auf die vorgenannten Anwendungen beschränkt. Überall dort, wo organisch modifizierte Kieselsäurepolykondensate als kratzfeste Beschichtungen für die unterschiedlichsten Substrate, als Kleb- und Dichtungsmassen oder bei der Herstellung von Formkörpern Verwendung finden, können die erfindungsgemäßen Kieselsäurepolykondensate wegen ihrer ausgezeichneten Materialeigenschaften eingesetzt werden. Die erfindungsgemäßen Kieselsäurepolykondensate hatten aus-

gezeichnet auf den unterschiedlichsten Substraten, wie z.B. auf Metallen, auf Glas oder auf oxidischen Oberflächen. Bei den Metallen sind insbesondere die Haftung auf Aluminium und auf Silicium zu nennen.

- 5 Die erfindungsgemäßen Kieselsäurepolykondensate oder diese enthaltende Zusammensetzungen eignen sich damit bestens zur Herstellung von Beschichtungs-, Füllstoff- oder Bulkmaterialien, von Klebstoffen und Spritzgussmassen, von Fasern, Folien, Haftvermittlern, von Abformmassen und von Einbettmaterialien. Spezielle Anwendungsgebiete sind z.B. die Beschichtung von Substraten aus Metall, Kunststoff, Papier, Keramik etc. durch Tauchen, Gießen, Streichen, Spritzen, elektrostatisches Spritzen, Elektrotauchlackierung etc., der Einsatz für optische, optoelektrische oder elektronische Komponenten, die Herstellung von Füllstoffen, abriebfesten Korrosionsschutzbeschichtungen, die Herstellung von Formkörpern, z.B. durch Spritzguss, Formgießen oder Extrusion, und die Herstellung von Compositen, z.B.
- 10 mit Fasern, Füllstoffen oder Geweben.
- 15

- Nach der Polykondensation und vor der Weiterverarbeitung können dem Polykondensat zur Verdünnung Lösungsmittel zugesetzt werden. Die endgültige Härtung der erfindungsgemäßen Polykondensate erfolgt, gegebenenfalls nach Zugabe geeigneter Initiatoren, thermisch oder fotochemisch, wobei diese Härtungsmechanismen auch parallel und/oder nacheinander ablaufen können. Dabei werden im Zuge der Polymerisation bzw. Polyaddition die C=C-Doppelbindungen bzw. die Epoxy-Gruppen miteinander verknüpft, und es wird das organische Netzwerk aufgebaut. Aufgrund der relativ hohen Molekulargewichte der
- 20 erfindungsgemäßen Polykondensate erfahren diese bei der Härtung nur eine geringe Volumenschrumpfung.
- 25

- Es ist auch möglich, dem erfindungsgemäßen Polykondensat vor der endgültigen Härtung, also z.B. vor der Polymerisation, weitere ionisch und/oder radikalisch polymerisierbare Komponenten zuzusetzen. Radikalisch polymerisierbare Verbindungen, die zugesetzt werden können, sind z.B. solche mit C=C-Doppelbindungen, wie etwa Acrylate oder Methacrylate, wobei die Polymerisation über die C=C-Doppelbindungen verläuft. Ionisch polymerisierbare Verbindungen, die zu-
- 30

gesetzt werden können, enthalten z.B. Ringsysteme, die kationisch, Ring öffnend polymerisierbar sind, wie etwa Spiroorthoester, Spiroorthocarbonate, bicyclische Spiroorthoester, Mono- oder Oligoepoxide oder Spirosilane. Es können aber auch Verbindungen zugesetzt werden, die sowohl ionisch als auch radikalisch polymerisierbar sind, wie z.B. Methacryloyl-Spiroorthoester. Diese sind radikalisch über die C=C-Doppelbindung und kationisch unter Ringöffnung polymerisierbar. Diese Systeme sind z.B. im Journal f. prakt. Chemie, Band 330, Heft 2, 1988, S. 316-318, oder im Journal of Polymer Science: Part C: Polymer Letters, Vol. 26, S. 517-520 (1988) beschrieben.

Erfolgt die Härtung der erfindungsgemäßen Polykondensate fotochemisch, so werden diesen Photoinitiatoren zugesetzt und bei thermischer Härtung thermische Initiatoren. Der Initiator kann in üblichen Mengen zugegeben werden. So kann z.B. einer Mischung, die 30 bis 50 Gew.-% Feststoff (Polykondensat) enthält, Initiatoren in einer Menge von z.B. 0.5 bis 5 Gew.-%, insbesondere von 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Mischung zugesetzt, werden.

Als Photoinitiatoren können z.B. die im Handel erhältlichen eingesetzt werden. Beispiel hierfür sind Irgacure 184 (1-Hydroxycyclohexylphenylketon), Irgacure 500 (1-Hydroxycyclohexylphenylketon/Benzophenon), und andere von Ciba-Geigy erhältliche Photoinitiatoren vom Irgacure-Typ; Darocure 1173, 1116, 1398, 1174 und 1020 (erhältlich von der Firma Merck), Benzophenon, 2-Chlorthioxanthon, 2-Methylthioxanthon, 2-Iso-propylthioxanthon, Benzoin, 4.4'-Dimethoxybenzoin etc. Erfolgt die Härtung mit sichtbarem Licht, so kann als Initiator z.B. Campherchinon eingesetzt werden.

Als thermische Initiatoren kommen insbesondere organische Peroxide in Form von Diacylperoxiden, Peroxydicarbonaten, Alkylperestern, Dialkylperoxiden, Perketalen, Ketonperoxiden und Alkylhydroperoxiden in Frage. Konkrete und bevorzugte Beispiele für thermische Initiatoren sind Dibenzoylperoxid, t-Butylperbenzoat und Azobisisobutyronitril.

Ist das erfindungsgemäße Polykondensat mit einem Lösungsmittel verdünnt, so lässt man dieses vorzugsweise vor der Härtung abtrocknen. Danach kann es, in Abhängigkeit von der Art des Initiators, thermisch oder fotochemisch in an sich

bekannter Weise gehärtet werden. Selbstverständlich sind auch Kombinationen der Härtungsmethoden möglich.

- Erfolgt die Härtung des erfindungsgemäßen Polykondensats durch Bestrahlen, so
- 5 kann es sich von Vorteil erweisen, nach der Strahlungshärtung eine thermische Härtung anzuschließen, insbesondere um noch vorhandenes Lösungsmittel zu entfernen oder um noch weitere reaktive Gruppen in die Härtung miteinzubeziehen.
- 10 Die Strukturierung der erfindungsgemäßen Polykondensate erfolgt fotochemisch, gegebenenfalls werden übliche Initiatoren zugesetzt. Geeignete Initiatoren sind z.B. die Irgacure®-Produkte der Firma CIBA oder die Cyracure®-Produkte der Firma Union-Carbide. Es können sowohl Polykondensate mit C=C-Doppelbindungen (radikalisch initiiert) als auch solche mit Epoxy-Gruppen (ionisch induziert) fo-
- 15 tochemisch strukturiert werden.

Anhand von Ausführungsbeispielen werden die erfindungsgemäßen Kieselsäurepolykondensate näher erläutert.

20 Beispiel 1 :

<u>Edukte</u>	(1) Diphenylsilandiol	1 mol
	(2) 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan	1 mol
	(3) Bariumhydroxidmonohydrat	0.4 g (0.002 mol)

Synthese

- 25 Die Komponente (1) wird vorgelegt. Dann wird (2) und zum Schluss (3) zugegeben. Die Mischung wird auf 80 °C erwärmt und unter Rückfluss-Kühlung stark gerührt. Nach 4 Minuten ist eine klare Lösung entstanden, nach 15 Minuten ist die Reaktion beendet. Die resultierende Lösung wird bei 80 °C unter reduziertem Druck eingeeengt, zunächst 40 Minuten bei 670 mbar. Dann wird der Druck lang-
- 30 sam, innerhalb von 20 Minuten, auf 400 mbar und anschließend stufenweise auf 6 mbar gesenkt und eine Stunde lang bei diesem Wert belassen. Anschließend wird bei 6 mbar, zur vollständigen Entfernung des bei der Reaktion gebildeten Metha-

nol, die Temperatur für eine Stunde auf 90 °C erhöht.

Das resultierende Harz wird im Anschluss 0.2 µm druckfiltriert.

Optische Eigenschaften des resultierenden Harzes:

Das resultierende Harz zeigt im IR-Spektrum keine Si-OH-Gruppen.

5 Brechungsindex bei 25 °C = 1.5382.

Optische Dämpfung im NIR = 0.30 dB/cm bei 1310 nm

= 0.65 dB/cm bei 1550 nm.

Reproduktion des Experimentes

10	<u>Edukte</u>	(1)	Diphenylsilandiol	1 mol
		(2)	3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan	1 mol
		(3)	Bariumhydroxidmonohydrat	0.4 g (0.002 mol)

Die Synthese wird wie oben beschrieben durchgeführt.

Optische Eigenschaften des resultierenden Harzes:

Das resultierende Harz zeigt im IR-Spektrum keine Si-OH-Gruppen.

15 Brechungsindex bei 25 °C = 1.5382.

Optische Dämpfung im NIR = 0.30 dB/cm bei 1310 nm

= 0.65 dB/cm bei 1550 nm.

Die Viskosität dieser beiden Harze und vier weiterer (nach der gleichen Synthese)

20 liegt bei  $5.2 \pm 0.4$  Pa·s.

Beispiel 2:

25	<u>Edukte</u>	(1)	Diphenylsilandiol	95.18 g (0.44 mol)
		(2)	3.3.3-Trifluorpropyltrimethoxysilan	48.02.g (0.22 mol)
		(3)	3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan	54.64 g (0.22 mol)
		(4)	Bariumhydroxidmonohydrat	0.15 g (0.0008 mol)

Synthese

Die Komponente (1) wird vorgelegt. Dann wird (3) und (2) und zum Schluss (4) zugegeben. Die Mischung wird auf 80 °C erwärmt und unter Rückfluss-Kühlung stark gerührt. Nach 4 Minuten ist eine klare Lösung entstanden, nach 15 Minuten ist die Reaktion beendet. Die resultierende Lösung wird bei 80 °C unter reduzier-

30

tem Druck eingengt, zunächst 40 Minuten bei 670 mbar. Dann wird der Druck langsam, innerhalb von 20 Minuten, auf 400 mbar und anschließend stufenweise auf 6 mbar gesenkt und eine Stunde lang bei diesem Wert belassen. Anschließend wird bei 6 mbar, zur vollständigen Entfernung des bei der Reaktion gebildeten Methanol, die Temperatur für eine Stunde auf 90 °C erhöht.

#### Optische Eigenschaften des resultierenden Harzes:

Das resultierende Harz zeigt im IR-Spektrum keine Si-OH-Gruppen.

Brechungsindex bei 25 °C = 1.5243.

Optische Dämpfung im NIR = 0.27 dB/cm bei 1310 nm

10 = 0.50 dB/cm bei 1550 nm.

#### Reproduktion des Experimentes

Die Reproduktion der Synthese ergibt ein Harz mit identischem IR-Spektrum und einem Brechungsindex von 1.5245 bei 25 °C. Die optischen Dämpfungswerte des Harzes im NIR sind im Rahmen der Messgenauigkeit mit den oben genannten

15 identisch.

Gemäß dem in den Beispielen 1 und 2 beschriebenen Syntheseweg wurden noch folgende Harze gefertigt.

#### 20 Beispiel 3:

<u>Edukte</u>	(1)	Diphenylsilandiol	21.26 g (0.1 mol)
	(2)	3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan	19.87 g (0.08 mol)
	(3)	3-Aminopropyltrimethoxysilan	3.58 g (0.02 mol)

Die Kondensation wird durch die 3-Aminopropyl-Gruppe der Komponente (3) katalysiert.

#### Beispiel 4:

<u>Edukte</u>	(1)	Diphenylsilandiol	21.63 g (0.1 mol)
	(2)	3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan	20.68 g (0.084 mol)
30	(3)	Zr(OPr) <sub>4</sub>	2.62 g (0.008 mol)

Die Kondensation wird durch die Komponente (3) katalysiert.



Beispiel 5:

5	<u>Edukte</u>	(1)	Diphenylsilandiol	95.18 g (0.44 mol)
		(2)	3.3.3-Trifluorpropyltrimethoxysilan	48.02 g (0.22 mol)
		(3)	3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan	54.64 g (0.22 mol)
		(4)	Bariumhydroxidmonohydrat	0.15 g (0.0008 mol)

Beispiel 6:

10	<u>Edukte</u>	(1)	Diphenylsilandiol	21.63 g (0.100 mol)
		(2)	3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan	15.90 g (0.064 mol)
		(3)	Al(O-s-Bu) <sub>3</sub>	5.91 g (0.024 mol)

Die Kondensation wird durch die Komponente (3) katalysiert.

Beispiel 7:

15	<u>Edukte</u>	(1)	Diphenylsilandiol	1.77 g (0.008 mol)
		(2)	Tridecafluoro-1.1.2.2-tetra-hydrooctyl-triethoxysilan	4.21 g (0.008 mol)
		(3)	Triethylamin	3 Tropfen

Die Kondensation wird durch die Komponente (3) katalysiert.

20 Beispiel 8:

	<u>Edukte</u>	(1)	Diphenylsilandiol	108.18 g (0.5 mol)
		(2)	2-(3.4-Epoxycyclohexyl)ethyltrimethoxysilan	123.19 g (0.5 mol)
		(3)	Bariumhydroxidmonohydrat	0.2 g (0.001 mol)

Der theoretische Epoxid-Wert des Harzes, der tatsächlich unmittelbar nach der Herstellung, nach 30 Tagen und nach einem Jahr beträgt jeweils 2.4 mmol/g.

Beispiel 9:

30	<u>Edukte</u>	(1)	Diphenylsilandiol	108.18 g (0.5 mol)
		(2)	3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan	62.09 g (0.25 mol)
		(3)	2-(3.4-Epoxycyclohexyl)ethyltrimethoxysilan	61.6 g (0.25 mol)
		(4)	Bariumhydroxidmonohydrat	0.2 g (0.001 mol)

Beispiel 10:

5	<u>Edukte</u>	(1)	Diphenylsilandiol	21.63 g (0.1 mol)
		(2)	2-(3.4-Epoxycyclohexyl)ethyltrimethoxysilan	12.32 g (0.05 mol)
		(3)	Vinyltrimethoxysilan	7.41 g (0.05 mol)
		(4)	Bariumhydroxidmonohydrat	0.038 g (0.0002 mol)

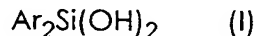
Beispiel 11:

10	<u>Edukte</u>	(1)	Diphenylsilandiol	108.18 g (0.5 mol)
		(2)	2-(3.4-Epoxycyclohexyl)ethyltrimethoxysilan	123.19 g (0.5 mol)
		(3)	Ammoniumfluorid	0.05 g (0.0013 mol)

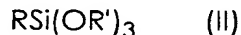
Der Wassergehalt aller Harze gemäß Beispiel 1 bis 11 liegt unter 0.01 % (= 100 ppm) und wird mittels Karl-Fischer-Titration bestimmt. Alle beschriebenen Harze sind UV-strukturierbar, thermisch rissfrei nachhärtbar bei Temperaturen bis deutlich  
15 über 200 °C und in mehreren Schichten übereinander applizierbar. Die thermisch ausgehärteten Schichten zeigen nach Klimatests über 7 Tage keine Veränderung.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Organisch modifiziertes, lagerstabiles, UV-härtbares, NIR-durchlässiges und in Schichtdicken von 1 bis 150 µm fotostrukturierbares Kieselsäurepolykondensat, erhältlich durch Kondensation von einem oder mehreren organisch modifizierten Silandiolen der allgemeinen Formel I und/oder von diesen abgeleiteten Vorkondensaten,



mit einem oder mehreren organisch modifizierten Silanen der allgemeinen Formel II,



wobei die Kondensation ohne Zugabe von Wasser erfolgt,

wobei das molare Verhältnis der Verbindungen I und II, bezogen auf die Monomeren, 1 : 1 beträgt,

wobei bis zu 90 Mol-% der Verbindung II ersetzt sein können durch eine oder mehrere cokondensierbare Verbindungen des Bors, des Aluminiums, des Siliciums, des Germaniums, des Titans und des Zirkoniums,

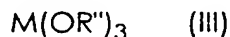
und wobei die Reste gleich oder verschieden sind und folgende Bedeutung haben:

Ar = ein Rest mit 6 bis 20 Kohlenstoff-Atomen und mit mindestens einer aromatischen Gruppe,

R = ein organischer Rest mit 2 bis 15 Kohlenstoff-Atomen und mit mindestens einer Epoxy-Gruppe und/oder mit mindestens einer C=C-Doppelbindung

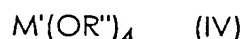
R' = Methyl oder Ethyl.

2. Kieselsäurepolykondensat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass bis zu 90 Mol-% der Verbindung der allgemeinen Formel II ersetzt sind durch eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel III,



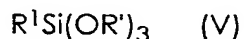
in der M Bor oder Aluminium bedeutet, R" einen Alkyl-Rest mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen darstellt, und wobei das molare Verhältnis von ersetzter Verbindung II zu Verbindung III 3 : 2 beträgt.

3. Kiesel Säurepolykondensat nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass bis zu 90 Mol-% der Verbindung der allgemeinen Formel II ersetzt sind durch eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel IV,



in der M' Silicium, Germanium, Titan oder Zirkonium bedeutet, R" einen Alkyl-Rest mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen darstellt, und wobei das molare Verhältnis von ersetzter Verbindung II zu Verbindung IV 2 : 1 beträgt.

4. Kiesel Säurepolykondensat nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass bis zu 90 Mol-% der Verbindung der allgemeinen Formel II ersetzt sind durch eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel V, wobei das molare Verhältnis von ersetzter Verbindung II zu Verbindung V 1 : 1 beträgt,



und wobei die Reste gleich oder verschieden sind und folgende Bedeutung haben:

R' = Methyl oder Ethyl,

R<sup>1</sup> = CF<sub>3</sub>-(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-, mit n = 0 bis 7,

R<sup>2</sup>HN-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, mit R<sup>2</sup> = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> oder C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-NHR<sup>2</sup>,

H<sub>2</sub>N-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-NH-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-,

substituiertes und unsubstituiertes Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoff-Atomen,  
substituiertes und unsubstituiertes Phenyl, Toly und Naphthyl.

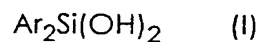
5. Kiesel Säurepolykondensat nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass bis zu 80 Mol-% der Verbindung II ersetzt sind durch eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel III und/oder IV und/oder V.

6. Kiesel säurepolykondensat nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch erhältlich, dass als Kondensationskatalysator Triethylamin,  $\text{NH}_4\text{F}$  oder ein Erdalkalihydroxid verwendet wird.
7. Kiesel säurepolykondensat nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch erhältlich, dass Verbindungen der allgemeinen Formel III, IV (mit  $\text{M}'$  gleich Ti oder Zr) oder V (mit  $\text{R}^1$  gleich  $\text{R}^2\text{HN}-(\text{CH}_2)_3-$  oder  $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_4-$ ) als Kondensationskatalysator wirken.
8. Kiesel säurepolykondensat nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest Ar der allgemeinen Formel I einen substituierten aromatischen Rest bedeutet.
9. Kiesel säurepolykondensat nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest Ar der allgemeinen Formel I Phenyl, Naphthyl oder Styryl bedeutet.
10. Kiesel säurepolykondensat nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest R der allgemeinen Formel II funktionelle Gruppen enthält.
11. Kiesel säurepolykondensat nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest  $\text{R}^1$  der allgemeinen Formel V SH- und/ oder  $\text{NR}^*_2$ -Gruppen enthält, mit  $\text{R}^*$  gleich Wasserstoff oder Alkyl.
12. Kiesel säurepolykondensat nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest R der allgemeinen Formel II mindestens eine Acryl- und/oder Methacryl-Gruppe enthält.
13. Kiesel säurepolykondensat nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch erhältlich, dass dem Reaktionsmedium Polysiloxane zugesetzt werden, welche erhalten worden sind durch Umsetzung von organisch modifizierten Silandiolen der allgemeinen Formel I mit organisch modifizierten Silanen der allgemeinen Formel II.
14. Verwendung der organisch modifizierten Kiesel säurepolykondensate nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13 als lagerstabile, UV-härtbare, NIR-

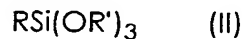
durchlässige und in Schichtdicken von 1 bis 150 µm fotostrukturierbare Materialien.

15. Verwendung nach Anspruch 14 als Negativresist.

16. Verfahren zur Herstellung der Kieselsäurepolykondensate nach Anspruch 1 durch Kondensation von einem oder mehreren organisch modifizierten Silandiolen der allgemeinen Formel I und/oder von diesen abgeleiteten Vorkondensaten,



mit einem oder mehreren organisch modifizierten Silanen der allgemeinen Formel II,



in Anwesenheit einer Base,

wobei die Kondensation ohne Zugabe von Wasser erfolgt,

wobei das molare Verhältnis der Verbindungen I und II, bezogen auf die Monomeren, 1 : 1 beträgt,

wobei bis zu 90 Mol-% der Verbindung II ersetzt sein können durch eine oder mehrere kokondensierbare Verbindungen des Bors, des Aluminiums, des Siliciums, des Germaniums, des Titans und des Zirkoniums,

und wobei die Reste gleich oder verschieden sind und folgende Bedeutung haben:

Ar = ein Rest mit 6 bis 20 Kohlenstoff-Atomen und mit mindestens einer aromatischen Gruppe,

R = ein organischer Rest mit 2 bis 15 Kohlenstoff-Atomen und mit mindestens einer Epoxy-Gruppe und/oder mit mindestens einer C=C-Doppelbindung

R' = Methyl oder Ethyl.

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner  
US Department of Commerce  
United States Patent and Trademark  
Office, PCT  
2011 South Clark Place Room  
CP2/5C24  
Arlington, VA 22202  
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing: 18 January 2001 (18.01.01)	
International application No.: PCT/DE00/01833	Applicant's or agent's file reference: 98/34852-ISC
International filing date: 31 May 2000 (31.05.00)	Priority date: 13 July 1999 (13.07.99)
Applicant: ROSCHER, Christof et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:  
28 October 2000 (28.10.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was  
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer:  J. Zahra Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---

*This Page Blank (uspto)*

---



# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESEN

## PCT

### INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

REC'D 27 APR 2001

WIPO PCT

47



Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 98/34852-ISC	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/DE00/01833	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 31/05/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 13/07/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08G77/06		
Anmelder FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FOERDERUNG DER ANGEWANDTEN		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.  
☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags  28/10/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts  25.04.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter  Hoffmann, K  Tel. Nr. +49 89 2399 8419 

*This Page Blank (uspto)*

---

**I. Grundlage des Berichts**

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):  
**Beschreibung, Seiten:**

1-24                      ursprüngliche Fassung

**Patentansprüche, Nr.:**

1-16                      ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung,              Seiten:
- ☐ Ansprüche,                Nr.:
- ☐ Zeichnungen,             Blatt:

*This Page Blank (uspto)*

---

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

*(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).*

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

**V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

**1. Feststellung**

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-16
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-16
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-16
	Nein: Ansprüche	

**2. Unterlagen und Erklärungen  
siehe Beiblatt**

*This Page Blank (uspto)*

---

**zu Punkt V:**

Anspruch 1 betrifft Kieselsäurepolykondensate, hergestellt durch Kondensation von Diarylsilandiolen (I) und Silanen (II) ohne Gegenwart von Wasser. Die Beispiele der Anmeldung zeigen, daß durch diese Reaktion weitgehend Si-OH-Gruppen freie Kondensate erhalten werden.

Die aus der EP 812894 A (D1) und der DE 19613650 C (D2) bekannten Kondensate unter Verwendung der Diarylsilandiole (I) (Beispiel 1 von D1 und Beispiel 3 von D2) werden sämtlich unter Zugabe von Wasser hergestellt. Es werden so Kondensationsprodukte mit Si-OH-Gruppen erhalten. Die anmeldungsgemäßen Produkte unterscheiden sich somit von jenen des Standes der Technik, so daß ihre Neuheit anzuerkennen ist. Die Bereitstellung der Kieselsäurepolykondensate beruht ebenfalls auf erfinderischer Tätigkeit, da keines der bekanntgewordenen Dokumente einen Hinweis gibt, daß die genannte Kondensationsreaktion unter Ausschluß von Wasser durchgeführt werden kann.

*This Page Blank (uspto)*

---



Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

10/030,910-

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 98/34852-ISC	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/DE00/01833	International filing date (day/month/year) 31 May 2000 (31.05.00)	Priority date (day/month/year) 13 July 1999 (13.07.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08G 77/06		
Applicant FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>4</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of <u>          </u> sheets.</p>	
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>	

Date of submission of the demand 28 October 2000 (28.10.00)	Date of completion of this report 25 April 2001 (25.04.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

*This Page Blank (uspto)*

*This Page Blank (uspto)*

---

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/DE00/01833

## I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-24, as originally filed,  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand.  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☒ the claims, Nos. 1-16, as originally filed,  
 Nos. \_\_\_\_\_, as amended under Article 19.  
 Nos. \_\_\_\_\_, filed with the demand.  
 Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
 Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_, as originally filed,  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the demand.  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

*This Page Blank (uspto)*

---

**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability: citations and explanations supporting such statement****1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-16	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-16	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-16	YES
	Claims		NO

**2. Citations and explanations**

Claim 1 relates to silicic acid polycondensates, produced by condensation of diarylsilanediols (I) and silanes (II) without the presence of water. The examples from the application show that condensates extensively free of Si-OH groups are obtained from this reaction.

The condensates known from EP-A-81 28 94 (D1) and DE-C-196 136 50 (D2) using the diarylsilanediols (I) (Example 1 of D1 and Example 3 of D2) are all produced by adding water. Condensation products with Si-OH groups are thus obtained. The products according to the application thus differ from those of the prior art with the result that their novelty can be acknowledged. Preparing silicic acid polycondensates also involves inventive step since none of the published documents suggests that the condensation reaction can be carried out by excluding water.

*This Page Blank (uspto)*

---

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT  
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>98/34852-ISC</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/DE 00/ 01833</b>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>31/05/2000</b>
(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) <b>13/07/1999</b>	
Anmelder  <b>FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FOERDERUNG DER ANGEWAN</b>	

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 2 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitslichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

☐ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☒ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

**ORGANISCH MODIFIZIERTE KIESELSÄUREPOLYKONDENSATE, DEREN HERSTELLUNG UND DEREN VERWENDUNG**

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. \_\_\_\_\_

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☒ keine der Abb.

*This Page Blank (uspto)*

---



# INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Inte Aktenzeichen

PCT/DE 00/01833

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 C08G77/06 C08G77/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 812 894 A (FRAUNHOFER GESELLSCHAFT) 17. Dezember 1997 (1997-12-17) Anspruch 12; Beispiel 1	1-16
A	DE 196 13 650 C (FRAUNHOFER GESELLSCHAFT) 10. April 1997 (1997-04-10) Anspruch 4; Beispiel 3	1-16

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. Oktober 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

25/10/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hoffmann, K

# INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 00/01833

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 812894	A	17-12-1997	DE	19623501 A	18-12-1997
DE 19613650	C	10-04-1997	EP	0799832 A	08-10-1997
			US	5973176 A	26-10-1999

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte Application No

PCT/DE 00/01833

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C08G77/06 C08G77/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 812 894 A (FRAUNHOFER GESELLSCHAFT) 17 December 1997 (1997-12-17) claim 12; example 1	1-16
A	DE 196 13 650 C (FRAUNHOFER GESELLSCHAFT) 10 April 1997 (1997-04-10) claim 4; example 3	1-16

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 October 2000

Date of mailing of the international search report

25/10/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hoffmann, K

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 00/01833

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 812894	A	17-12-1997	DE 19623501 A	18-12-1997
DE 19613650	C	10-04-1997	EP 0799832 A	08-10-1997
			US 5973176 A	26-10-1999